

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

8、E5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034594

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

C25D 3/38
C25D 7/12
H01L 21/288

(21)Application number : 10-214780

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 15.07.1998

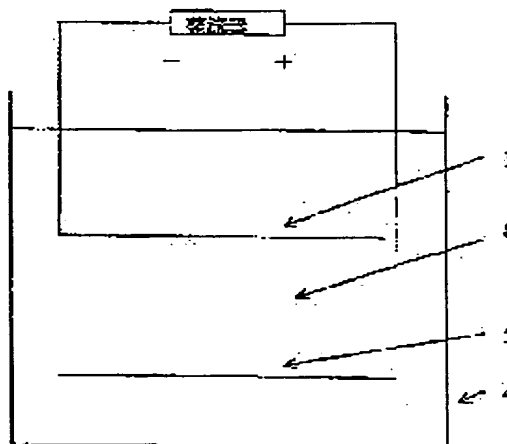
(72)Inventor : OKUBO RIICHI
SEKIGUCHI JIYUNNOSUKE

(54) METHOD FOR COPPER PLATING AND SOLUTION FOR COPPER PLATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a controlled copper crystalline morphology when copper used as a semiconductor wiring material is formed by electrolytic copper plating and, especially to obtain such a property that the plating material can be sufficiently embedded in a trench when a semiconductor wafer having the trench is plated.

SOLUTION: The solution 3 for copper plating, which is used for depositing copper on the surface of a semiconductor wafer 1 by electrolytic copper plating, is prepared by controlling the concentration of chlorine to be 0.5 mg/l and adding, as an additive, at least one organic sulfur compound [organic monovalent sulfur compound such as disodium bis(sulfo)disulfide, disodium bis(1-sulfomethyl)disulfide, disodium bis(2-sulfoethyl)disulfide, disodium bis(3-sulfopropyl)disulfide and tetramethylthiuram monosulfide). A representative composition of the solution for electrolytic copper plating is composed of 0.1-100 g/l, expressed in terms of Cu, copper sulfate, 0.1]-500 g/l sulfuric acid, 1-500 μ mol/l organic sulfur compound and the balance water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(B) 日本国特許庁 (P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-34594

(P2000-34594A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(G1) In(Cl) ⁺	識別記号	F I	ナトリウム(参考)
C 2 5 D	3/38	C 2 5 D	4 K 0 2 3
	7/12		4 K 0 2 4
H 0 1 L	21/288	H 0 1 L	4 M 1 0 4
			E

審査請求 未請求 請求項の範囲 9, F D (全 9 項)

(G2) 出願番号	特開平10-214780	(F1) 出願人	000231108
		株式会社ジャパニーズ	
		東京都港区虎ノ門二丁目10番1号	
(G2) 出願日	平成10年7月15日 (1998.7.15)	(F2) 発明者	大久保 利一
		愛知県北設楽郡御油町白旗187番地4株式会社ジャパニーズ第一御油工場内	
		(F2) 発明者	関口 洋之樹
		愛知県北設楽郡御油町白旗187番地4株式会社ジャパニーズ第一御油工場内	
		(F4) 代理人	100057817
		弁護士 倉内 基弘 (特1名)	

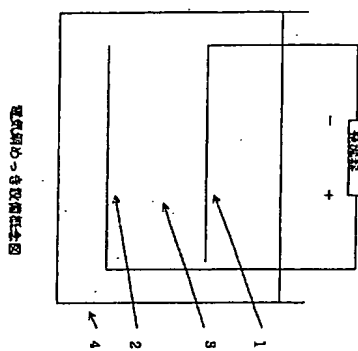
最終式に続く

(54) [発明の名称] 銅めっき方法及び銅めっき液

(57) [要約]

【課題】 半導体電線材料として使用される銅を電気銅めっきにより形成する際、銅結晶形態を併、特にトレンチ付きの半導体ウエハーにめっきを行う場合のトレンチ内への良好な埋め込み特性を得ること。

【解決手段】 半導体ウエハー上に電気銅めっきにより銅析出を行うための方法において、塩素濃度を0.5 mg/L以下とし、かつ1種類以上の有機硫黄化合物(二硫化ビススルホニトリウム、二硫化ビス(1-スルホメチル)ニトリウム、二硫化ビス(2-スルホエチル)ニトリウム、二硫化ビス(3-スルホプロピル)ニトリウム、二硫化トトラメチルチウラムを含む有機二硫黄化合物など)を添加剤として加えた電気銅めっき液3及びそれを用いる銅めっき方法、電気銅めっき液は、代表的には、銅濃度：銅として0.1~100 g/L、硫黄：0.1~500 g/L、有機硫黄化合物：1~500 μmol/Lとして我部が水の組成を有する。



電気銅めっき装置概略図

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ウエハー上に電気銅めっきにより銅析出を行うための方法において、塩素濃度を0.5 mg/L以下とし、かつ1種類以上の有機硫黄化合物を添加剤として加えた電気銅めっき液を用いることを特徴とする銅めっき方法。

【請求項2】 電気銅めっき液が

銅濃度：銅として0.1~100 g/L、

硫黄：0.1~500 g/L、

有機硫黄化合物：1~500 μmol/L、

我部：水

の組成を有することを特徴とする請求項1の銅めっき方法。

【請求項3】 電気銅めっきにおいて、パルス電流もしくはP R電流を印加することを特徴とする請求項1の銅めっき方法。

【請求項4】 半導体ウエハーがバリウムチウラムとその上の薄い銅層を有していることを特徴とする請求項1の銅めっき方法。

【請求項5】 有機硫黄化合物が、二硫化ビススルホニトリウム、二硫化ビス(1-スルホメチル)ニトリウム、二硫化ビス(2-スルホエチル)ニトリウム、二硫化ビス(3-スルホプロピル)ニトリウム、二硫化ビス(4-スルホブチル)ニトリウム、二硫化トトラメチルチウラム、二硫化トトラエチルチウラムを含む有機二硫黄化合物並びに一硫化トトラメチルチウラムを含む有機一硫黄化合物からなる群の1種類以上から選択されることを特徴とする請求項1の銅めっき方法。

【請求項6】 半導体ウエハー上に電気銅めっきにより銅析出を行うための銅めっき液において、塩素濃度を0.5 mg/L以下とし、かつ1種類以上の有機硫黄化合物を添加剤として加えたことを特徴とする銅めっき液。

【請求項7】 電気銅めっき液が

銅濃度：銅として0.1~100 g/L、

硫黄：0.1~500 g/L、

有機硫黄化合物：1~500 μmol/L、

我部：水

の組成を有することを特徴とする請求項6の銅めっき液。

【請求項8】 電気銅めっき液が

銅濃度：銅として0.1~100 g/L、

硫黄：0.1~500 g/L、

有機硫黄化合物：1~500 μmol/L、

界面活性剤：1~1000 ppm、

我部：水

の組成を有することを特徴とする請求項6の銅めっき液。

【請求項9】 有機硫黄化合物が、二硫化ビススルホニトリウム、二硫化ビス(1-スルホメチル)ニトリウム、二硫化ビス(2-スルホエチル)ニトリウム、二硫化ビス(3-スルホプロピル)ニトリウム、二硫化ビス(4-スルホブチル)ニトリウム、二硫化トトラメチルチウラム、二硫化トトラエチルチウラムを含む有機二硫黄化合物並びに一硫化トトラメチルチウラムを含む有機一硫黄化合物からなる群の1種類以上から選択されることを特徴とする請求項6の銅めっき液。

ラ、二硫化ビス(2-スルホエチル)ニトリウム、二硫化ビス(3-スルホプロピル)ニトリウム、二硫化ビス(4-スルホブチル)ニトリウム、二硫化トトラメチルチウラム、二硫化トトラエチルチウラムを含む有機二硫黄化合物並びに一硫化トトラメチルチウラムを含む有機一硫黄化合物からなる群の1種類以上から選択されることを特徴とする請求項6の銅めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、半導体ウエハー上の電気銅めっき方法及びそのための銅めっき液に関するものであり、特に塩素濃度を規制すると同時に、1種類以上の有機硫黄化合物を添加剤として加えた電気銅めっき液を使用することを特徴とするものである。本発明は、めっきで析出した銅の結晶の大きさを均一化し、また析出位置の場所による厚みの均一化の改善に効果を奏し、特に、トレンチ付きの半導体ウエハーにめっきを行う場合、トレンチ内への埋め込み特性の改善にも効果がある。

【0002】

【従来の技術】 半導体ウエハーの加工においては、配線材料として従来のアルミニウムが用いられていた。最近では、配線の集積密度が高まることから、アルミニウムに代えて電気伝導性の高い銅を使用し、低抵抗の配線が要求されるようになっている。銅をウエハー上に形成する方法として、CVD、スパッタといった成膜法に加え、水溶液からの電気めっきが使用されつつある。すなわち、銅はダウンスプロセスと呼ばれる方法で配線が作られ、これはトレンチ(溝)を形成したウエハー表面に銅を全面に成膜した後、CMP(ケミカルメカニカルポリッシング)によりトレンチ内の銅を削り、表面の銅部分を露出させるものである。銅を成膜する上で重要な項目としては、銅析出物の機械的性質、電気的性質、結晶形態、純度、トレンチへの埋め込み特性などが挙げられるが、銅めっきによる方法は、現在のところ、埋め込み特性がスパッタ法より良い上に、コストがCVD法より安いという点で、銅めっき法の優位性が認められている。現状である。

【0003】 従来においては、無電解めっきと電気めっきとがあるが、無電解めっきに使用されるめっき液は高アルカリ性であるため、半導体を加工する環境には不適当なN⁺、K⁺といったイオンや、表面を水酸化アルミニウム層(例えば一硫化トトラメチルチウラム)を含む有するものを使用しなければならず、また、めっき液に含まれるEDTAなどの銅化合物の排水処理が困難であるため、無電解めっきはこの用途には適しない。

【0004】 一方、電気めっきでは、一般的に、銅濃度を高くし、銅濃度の低減に有機添加剤と塩素イオンを添加しためっき液が使用される。この有機添加剤と塩素

イオンは、めっき析出物の結晶の形態や機械的性質の側に大きな影響を与えているが、反面、これらにはめっき析出物の結晶または粒界に取り込まれて、その純度を低下させる。これは、配線の電気抵抗の増大や後工程での腐食性の増大につながる。長期の使用中に不純物が粒界に集まり、低抗の増加、断線につながる事が予想される(エレクトロイグレーション)。

【0005】本発明の人は、先に、めっき析出物の結晶の形態や機械的性質の制御の目的で積極的に添加されていた電解液を、逆に、塩素濃度0.5mg/L以下に低下させることにより、析出した銅の結晶粒子を均一で等軸品とすることができ、めっき後の熱処理による結晶の形態変化が生じなくなり、併せて、電気めっきにより析出した銅に含まれる不純物の量をきわめて低下させることができたため、特性劣化をなくすことができるとの知見を得た。そして、この知見に基づいて、半導体ウエハ上に電気めっきにより銅析出を行うための方法において、塩素濃度0.5mg/L以下の電気めっき液を用いることを特徴とするめっき方法、及び半導体ウエハ上に電気めっきにより銅析出を行うための銅めっき液において、塩素濃度を0.5mg/L以下としたことを特徴とする銅めっき液を提出した(特願平10-093851号)。これにより、析出した銅の結晶粒子を均一で等軸品とすることができ、めっき後の熱処理による結晶の形態変化が生じなくなるため、半導体配線材料として最適となる。

【0006】
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、めっきで析出した銅の結晶の大きさを均一化し、また、析出皮膜の場所による厚さの均一化についてまたトレンチ付きの半導体ウエハにめっきを行う場合のトレンチ内への埋め込み特性について、更なる改善が求められている。特に、そのアスペクト比が高くなった場合には、埋め込み法では、ボイドが発生する事が認められた。本発明の課題では、特願平10-093851号で提出した方法は非常に有益であるけれども、それを更に改善し、特にトレンチ付きの半導体ウエハにめっきを行う場合に、アスペクト比が高くなった場合でも良好なトレンチ内への埋め込み特性を実現できる銅メッキ方法及び銅メッキ液を提供することである。

【課題を解決するための手段】本発明者は、塩素濃度を0.5mg/L以下とした銅めっき液において、1種類以上の有機硫酸化合物を添加することにより、電気めっきの電気化学反応において分極を大きくし、めっきで析出した銅の結晶の大きさを均一化し、また、析出皮膜の場所による厚さの均一化の改善に効果があることを確認した。また、トレンチ付きの半導体ウエハにめっきを行う場合、トレンチ内への埋め込み特性の改善にも効果があることを認めた。

【0008】この知見に基づいて、本発明は、半導体ウエハ上に電気めっきにより銅析出を行うための方法において、塩素濃度を0.5mg/L以下とし、かつ1種類以上の有機硫酸化合物を添加剤として加えた電気銅めっき液を用いることを特徴とするめっき方法を提供した。本発明はまた、半導体ウエハ上に電気銅めっきにより銅析出を行うための銅めっき液において、塩素濃度を0.5mg/L以下とし、かつ1種類以上の有機硫酸化合物を添加剤として加えたことを特徴とする銅めっき液を提供する。電気銅めっき液は、代表的に、硫酸銅と銅として0.1~100g/L、硫酸:0.1~500g/L、有機硫酸化合物:1~500μmol/L、適意的に界面活性剤:1~1000ppm、残部:水の組成を有するものとする。電気めっきを行うに当り、半導体ウエハは、代表的に、シリコン基板とその上の薄い銅層を有している。

【0009】
【発明の実施の形態】本発明の方法に使用する電気銅めっき液は、代表的には、硫酸銅を含む硫酸酸性めっき液であり、次のような組成である:
硫酸銅:銅として0.1~100g/L(望ましくは、1~50g/L)
硫酸:0.1~500g/L(望ましくは、10~300g/L)
有機硫酸化合物:1~500μmol/L(望ましくは、4~200μmol/L)
残部:水

【0010】本発明電気めっき液の塩素のレベルは塩素濃度を0.5mg/L以下とされるが、この塩素レベルは、従来の硫酸酸性の電気めっき液に塩素を添加しないといった単純なことで実現されるものではなく、その実現には、使用する全ての材料に塩素が含まれないようにし、系外からの塩素の混入がないようにしなければならぬ。すなわち、業界で一般的に使用される市販の材料では不適当であり、高純度の材料が必要である。例えば、通常の塩素のレベルは、通常のイオン交換水で0.3mg/Lであり、純水-最良程度の薬品で配合した場合、0.8mg/Lに達する。従って、硫酸銅は、エポキシ-ジエチルアンモニウム(酸)ジエチルアンモニウム型)を使用し、硫酸としては、精製析出用グレードのものがある。水も超純水を使用するのが好ましい。また、入手した原料中に塩素が含まれる場合は、電気銅めっき液として使用する前に精製する工程を設ける必要がある。精製方法としては、イオン交換樹脂を用いる方法、電解を行う方法などが挙げられる。

【0011】この電気銅めっき液中の塩素濃度は、0.5mg/L未満、さらに好ましくは、0.1mg/L未満が適当である。これ以上の濃度になると、本発明の効果を得られなくなり、析出す銅の結晶は柱状品で粗大化

し、また粒界への塩素等の不純物の残留が大きくなる。

【0012】本発明の電気銅めっき処理を行う前には、公知のように、半導体ウエハの表面には銅配線を埋め込むためのトレンチが作られ、その表面には、CuがSに置換することを防止するためにTi、Ta、Ni、W及びこれらの置換物またはシリサイドなどから選ばれたシリコン、CVDといった方法で付けられる。これは、シリコン層の上に、薄い銅の層が、やはり公知の蒸着、スパッタ、CVDといった方法で付けられる。これは、シリコン層は一般的に電気抵抗が大きく、電気めっきにおいてウエハの周辺部に付けられた接点周辺と中心部では、電流密度の差が大きくなってしまったため、電気抵抗の小さい銅を予め付与しておくものである。この厚さは、半導体加工業者によって異なるが、一般に、0.01~0.1μmが適当である。

【0013】本発明のめっき方法は、図1の概念図に示されるようなめっき装置により実施される。めっき材である半導体ウエハ1を、アノード2と対面させて、電気めっき液を封めた電気めっき槽4内に配置する。図1ではこの両者が電気めっき液の液面に対し水平に配置されているが、垂直でもよい。半導体ウエハ1は、めっきを行うべき表面を残し、表面は電気めっき液に触れないようシールドする必要がある。給電のための接点は、半導体ウエハ1の隣付近に設ける必要がある。アノード2には、含リン銅アノード(含有率0.04~0.06%)または、不溶性アノードが用いられる。不溶性アノードとしては、Pt、PをめっきしたTiの使用が適当である。また、市販されている寸法安定性電極(DSA)なども使用できる。含リン銅アノードを用いる場合には、めっきされた分の銅の析出はアノードの溶解により自動的に行われる。ただし、アノードの溶解時に若干のヌラジが生じるため、ポリプロピレン繊維等で作られたアノードバンプの中に入れる必要がある。不溶性アノードを用いた場合には、めっきにより液中の銅濃度が減少していくため、銅濃度を維持するために硫酸銅液を補給する必要がある。

【0014】本発明におけるめっき条件は、次の通りである:
電流密度:0.1~100A/dm²(好ましくは、0.5~5A/dm²)
液温:10~80℃(好ましくは、15~30℃)

電気めっきにおける電流密度、液温、および液の流速(めっき面と液の間の相対速度)は相互に依存する関係を持つことにより、上記の範囲内で、適当な液の流速を付与することによって、目標の析出速度と銅析出(結晶状態)を得ることができ、液の流速を付与する方法としては、めっきされるウエハを回転、回転させる方法や、その近傍を空気流を作る方法などがある。

【0015】また、本発明では、電気めっきにおいて印加する電流は、直流電流のみならず、パルス電流やPR(reverse)電流を使用することができ、これらの電流波形状の相違を図2に示す。パルス電流は、一定の時間(on time)内に電流を流して銅を析出させた後、一定の時間(off time)内の休止により析出反応の起こった電極近傍の銅イオンが不足した状態を解消させる。これにより、on timeの電流密度は通常の直流より高く設定することができ、一方、PR電流では、一定の時間内に析出させた銅を、一定時間の逆電流の印加により溶解させる。これにより、トレンチの角部等の電流が集中しやすい部分の析出を抑えることができる。これらの方法自体は公知であるが、本発明において採用することにより、通常の硫酸電流では得られない析出物特性を得ることが可能である。

【0016】めっき液中に高濃度の有機添加剤が含まれる場合においては、ある電流密度範囲においては一定の特性の析出物が得られるが、電流密度がそれを超えると、例えば「ヤケ」と呼ばれる粗い析出状態の結晶となることが知られている。このような場合は、パルスやPRの技法を用いると直流より高電流密度となるため、析出結晶が粗くなり特性の劣る析出物となりやすいため、めっき工程では、析出物の均一電着性を改善することはできないため、無意味ではないが、析出物特性の低下されるべきを相殺するものである。一方、本発明の方法では、使用する電気めっき液中に含まれる有機添加剤の量が少ないうえ、パルスやPRの技法を用いて、高電流密度域における銅析出物の結晶状態変化が起これにたい。そのため、これらの技法による均一電着性の増大といったメリットを得やすい。

【0017】本発明では、半導体ウエハに電気銅めっきを施すための前処理としては、通常の浸漬液等が用いられる。酸としては、希硫酸が適当であり、その濃度は0.1~5.0%(好ましくは、1~10%)が適当である。

【0018】本発明の方法において使用される電気銅めっき液は、1種類以上の有機硫酸化合物を含んでいる。有機硫酸化合物としては、例えば、有機二硫酸化合物、具体的には二硫酸ビススルホニオトリウム、二硫酸ビス(1-スルホエチル)ニオトリウム、二硫酸ビス(2-スルホエチル)ニオトリウム、二硫酸ビス(3-スルホプロピル)ニオトリウム、二硫酸ビス(4-スルホブチル)ニオトリウム、二酸化チトラメチルチウラム、二酸化チトラエチルチウラムなどを使用することができる。これは、電気めっきの電気化学反応において分極を大きくし、めっきで析出した銅の結晶の大きさを均一化し、また、析出皮膜の場所による厚さの均一化の効果がある

ある。もちろん、これらの有機硫黄化合物を使用する場合においては、塩酸の混入のないよう精製を行う必要があることは言うまでもない。また、これらの有機硫黄化合物の濃度については、電気化学的試薬法 (CVS) や高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により測定する方法がすでに開発されており、管理が容易である。また、有機硫黄化合物の種類はできるだけ少ない方が、管理は容易である。有機硫黄化合物濃度は1~500 $\mu\text{mol/L}$ (好ましくは、4~200 $\mu\text{mol/L}$) とする。下限値未満では、半導体ウエハー上のトレンチへの埋め込み特性が劣化する。他方、上限値を超えると、析出物の特性が劣化する。

[0019] 本発明のめっき液において、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、4級アミノエタノール、ゼラチンなどの界面活性剤を併用することができ、これらは、電気めっきの電気化学反応において分極を大きくし、めっきで析出した銅の結品の大きさを均一化し、また、析出皮膜の増殖による膜厚の均一化の改善に効果がある。もちろん、これらの界面活性剤を使用する場合においては、塩酸の混入のないよう精製を行なう必要があるのは言うまでもない。界面活性剤は1~1000 ppm の濃度範囲で一般に使用される。

形成される目的に適する範囲であり、半導体加工業者により異なるが、一般的には1~3 μm である。

[0021] 本方法により析出した電気めっき皮膜は、めっき後に通行行われるアニーリング (約400℃) による結品の大きさがほとんど変化がなく、概ね数千Åの結品が得られる。これは、従来の多量の有機光沢剤を加えた液からの析出物がめっき後は数百Å程度で、アニーリングにより数千Åまで粗大化するのとは状況が異なる。このようなアニーリングによる結品の形態変化が少ないということは、その形態変化の過程においてボイドなどの発生が起これにくくなる。このような耐熱性の要求される用途に対しては、銅の結品が柱状品であると、膨張収縮による破損によりクラックの発生、さらには剥離の可能性があり、結品形態は、等軸晶が望ましいとされている。本発明の方法では、等軸晶の銅析出物が得られる。従って、この目的のための銅析出物として好ましいものである。

[0022]

[実施例] 実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。塩酸濃度は、銅酸塩添加による濃度比較法により測定した。

[0023] (実施例1~4及び比較例1~5) 次の表1に示すめっき液を調製し、電気めっきを行った。

[0024]

[表1]

	液の構成	塩酸濃度 (mg/L)
実施例1	銅16 g/L、硫酸180 g/L、二酸化スズ (3.34wt%)、二价銅イオンを調整された硫酸銅、硫酸及び超純水を使用	0.06
実施例2	銅16 g/L、硫酸180 g/L、二酸化スズ (3.34wt%)、二价銅イオンを調整された硫酸銅と市販の硫酸 (15.8wt%) 及び一般の炭イオン水を使用	0.28
実施例3	銅25 g/L、硫酸180 g/L、一酸化チタン、チタル酸、硫酸及び超純水を使用	0.08
実施例4	銅25 g/L、硫酸180 g/L、調整された硫酸銅、硫酸及び超純水を使用	0.08
比較例1	銅16 g/L、硫酸180 g/L、調整された硫酸銅、硫酸及び超純水を使用	0.07
比較例2	銅25 g/L、硫酸180 g/L、ポリエチレングリコール (Mn 3500) 1.0 mg/L 調整された硫酸銅、硫酸及び超純水を使用	0.08
比較例3	銅16 g/L、硫酸180 g/L、市販の硫酸銅、硫酸及び通常のイオン交換水を使用	0.8
比較例4	銅16 g/L、硫酸180 g/L、有機添加剤 (CC-1220、銅イオンエナジー) 及び塩酸添加	70
比較例5	銅25 g/L、硫酸180 g/L、塩酸添加	70

注 CC-1220添加量: 1 mL/L

[0025] なお、実施例1~4における有機硫黄化合物添加剤の $\mu\text{mol/L}$ 換算濃度は次の通りである:

実施例1: 20 $\mu\text{mol/L}$ (分子重354) 1.5 μm 相当のめっきを行った。得られた析出物について、結晶は表2の通りである。なお、アニーリングは7ルビン炭酸中で、400℃、30分行った。

実施例2: 46 $\mu\text{mol/L}$ (分子重326) 35 [0026]

実施例3: 24 $\mu\text{mol/L}$ (分子重208)

実施例4: 34 $\mu\text{mol/L}$ (分子重296)

めっき材料としては、S1ウエハーにTa (0.05 [表2]

	結晶粒子		結晶形態	不純物 (ppm)	
	as deposited	after annealing		C	Cl
実施例1	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
実施例2	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
実施例3	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
実施例4	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
比較例1	1000 ~ 5000	1000 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
比較例2	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
比較例3	2000 ~ 5000	2000 ~ 5000	柱状品	<10	<1
比較例4	100 ~ 500	1000 ~ 5000	等軸晶	20	1
比較例5	3000 ~ 5000	3000 ~ 5000	柱状品	<10	3

[0027] このように、本発明の方法により、表2の できた。

実施例1~4に見られるように粒子の大ききの揃った等 [0028] ただし、比較例1及び2についても、実施例が析出し、また、不純物レベルも低く抑えることが 50 例1~4と同等の粒子の大ききの揃った等軸晶の結品が

析出し、また、不純物レベルも低かった。しかし、トレンチ付きの半導体ウエハーに対し、実施例1並びに比較例1及び2のめっき液を用いて電気めっきを行うと、トレンチへの埋め込み特性について違いが生じた。被めっき基材としては、SiウエハーにTa (0.05 μm) /Cu (0.05 μm) をスパッタしたものをを用いた。液温は25℃、電流密度は2A/dm²とし、1.5 μm 相当のめっきを行った。トレンチのパターンは、深さが1 μm 、幅が0.5 μm 、0.65 μm 、及び1.0 μm の3種類とした。すなわちアスペクト比で、2.0、1.5、及び1.0の3種類である。それぞれのトレンチへの埋め込み特性についての結果は表3の通りである。

【表3】

	アスペクト比2.00の場合のトレンチへの埋め込み特性	アスペクト比1.50の場合のトレンチへの埋め込み特性	アスペクト比1.00の場合のトレンチへの埋め込み特性
実施例1 比較例1 比較例2	良好 ボイド発生 ボイド発生	良好 良好 良好	良好 良好 良好

【0030】このように、本発明の方法により、トレンチへの埋め込み特性が向上した。すなわち、アスペクト比が2.0と高くなった場合には、実施例1では良好な埋め込み特性が得られたのに対して、比較例1及び比較例2ではボイドが発生した。

【表4】

	使用液	電流
実施例5 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	実施例1と同じ 同上 比較例1と同じ 同上 比較例4と同じ 同上	パルス パルス パルス パルス パルス PR

【0033】それぞれ電流の設定は次の通りとし、その他の条件は前記と同じとした。
パルス電解 (実施例5、比較例6及び8)
on time : 0.25ms, 8A/dm²
off time : 0.75ms
PR電解 (実施例6、比較例7及び9)

【表5】

	結晶粒子		結晶形態	不純物 (ppm)	
	as deposited	after annealing		C	C1
実施例5	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等結晶	<1.0	<1
実施例6	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等結晶	<1.0	<1
比較例5	1000 ~ 5000	1000 ~ 5000	等結晶	<1.0	<1
比較例6	1000 ~ 5000	1000 ~ 5000	等結晶	<1.0	<1
比較例7	100 ~ 2000	1000 ~ 6000	等結晶 (埋込みにより注釈品)	2.0	1
比較例8					
比較例9	100 ~ 1000	1000 ~ 5000	等結晶 (埋込みにより注釈品)	1.0	1

【0035】このように、本発明の方法では、パルス、PR電解の技法を取り入れても粒子の大きさの揃った等結晶の結晶が得られる。従って、均一電解性の増大といったパルス、PR電解のメリットを享受することができ

が生じた。トレンチのパターンは、深さが1 μm 、幅が0.25 μm 、0.35 μm 、0.5 μm の3種類とした。すなわち、アスペクト比で、4.0、3.0、2.0の3種類である。それぞれのトレンチへの埋め込み特性についての結果は表6の通りである。

【表6】

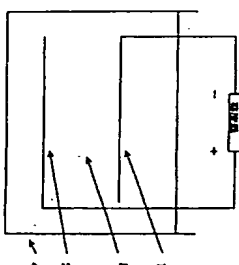
	アスペクト比4.00の場合のトレンチへの埋め込み特性	アスペクト比3.00の場合のトレンチへの埋め込み特性	アスペクト比2.00の場合のトレンチへの埋め込み特性
実施例5 比較例5 比較例6 比較例7	良好 良好 ボイド発生 ボイド発生	良好 良好 ボイド発生 ボイド発生	良好 良好 良好 良好

【0038】このように、本発明の方法により、トレンチへの埋め込み特性が向上した。すなわち、実施例5、6ではすべてのアスペクト比について良好な埋め込み特性が得られたが、比較例6ではアスペクト比が3.0及び4.0と高くなると、ボイドが発生し、そして比較例7ではアスペクト比が4.0と高くなると、ボイドが発生した。

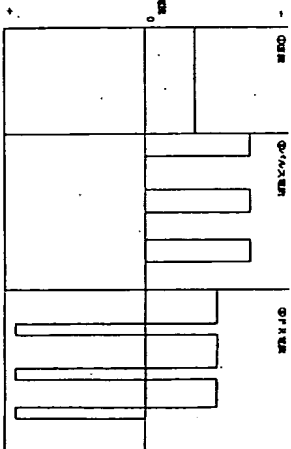
【0039】

【発明の効果】本発明の方法は、電気銅めっきにおいて使用する硫酸銅を含む硫酸酸性の液中の塩濃度を低下させると同時に1種類以上の有機機炭化合物を添加することにより、析出した銅の結晶粒子を均一で等結晶とすることができ、めっき後の銅膜面による結晶の形態変化が生じなくなるのみならず、電気めっきの電気化学反応において分極を大きくし、めっきで析出した銅の結晶の大きさや均一化し、また析出皮膜の場所による膜厚の均

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4K023 MA19 BA06 CA01 CH08 CP11
DA07
05
4K024 AA09 AB01 AB03 AB15 BA11
BB12 BC10 CA02 CA07 DP01
GA16
4M104 BB05 BB14 BB17 BB18 BB25
BB27 BB28 BB30 BB32 BB33
CC01 DE52
10